

**PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE-BASED RESIN**

**Patent number:** JP11035607  
**Publication date:** 1999-02-09  
**Inventor:** SHIMIZU MIKIO; SEIKI ATSUSHI  
**Applicant:** TOKUYAMA SEKISUI IND CORP  
**Classification:**  
- **international:** C08F4/34; C08F14/06; C08F2/18; C08F2/40  
- **european:**  
**Application number:** JP19970195703 19970722  
**Priority number(s):** JP19970195703 19970722; JP19970129564 19970520

**Report a data error here**

**Abstract of JP11035607**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently obtain the subject resin without coarsening particles, by controlling the polymerization reaction of a vinyl chloride-based monomer by using a polymerization initiator having specific activity and a polymerization inhibitor. **SOLUTION:** A vinyl chloride-based monomer (VC for short) is polymerized at 40-65 deg.C by a polymerizer which is equipped with a reflux condenser so as to communicate with a vapor phase part in the polymerizer and has  $\geq 40$  m<sup>3</sup> inner volume in an aqueous medium (e.g. water) by adding 0.02-5 pts.wt. based on 100 pts.wt. of VC of a polymerization initiator (preferably  $\alpha$ -cumylperoxy neodecanoate) at 30-55 deg.C of half-life temperature of 10 hours, a polymerization initiator [e.g. 2,2-di-(4'-hydroxyphenyl)propane, etc.], is added in the midst of the polymerization and the polymerization is completed within 6 hours to give the objective resin. The weight ratio of water to VC is 1/1 to 1.7/1. In the polymerization method, a suspension (e.g. methyl cellulose) such as a dispersant or a surfactant is used.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35607

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 F 2/18  
2/40  
4/34  
14/06

識別記号

F I  
C 0 8 F 2/18  
2/40  
4/34  
14/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-195703

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月22日

(31) 優先権主張番号 特願平9-129564

(32) 優先日 平9(1997) 5月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000224949

徳山積水工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 清水 幹雄

山口県新南陽市開成町4560 徳山積水工業株式会社内

(72) 発明者 清水 教史

山口県新南陽市開成町4560 徳山積水工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 九十九 高秋

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大型重合器で高速で重合しても、得られるPVC粒子が粗大化せず、高能率なPVCの製造方法を提供する。

【解決手段】 リフラックスコンデンサーを備えた内容積40m<sup>3</sup>以上の重合器で塩化ビニル系単量体を水性媒体中で重合して6時間以内に重合を完了させるに際し、10時間半減期温度が30～55℃である重合開始剤を使用し、重合反応の途中で重合抑制剤を添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】リフラックスコンデンサーを備えた内容積 40 m<sup>3</sup> 以上の重合器で塩化ビニル系単量体を水性媒体中で重合して 6 時間以内に重合を完了させるに際し、10 時間半減期温度が 30～55℃である重合開始剤を使用し、重合反応の途中で重合抑制剤を添加する事を特徴とする塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 2】重合開始剤が少なくとも  $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカノエートを含むものであることを特徴とする請求項 1 記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 3】重合抑制剤の添加時期が塩化ビニル系単量体の重合転化率 30～80 重量%の段階であることを特徴とする請求項 1 記載の塩化ビニル系樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂（以下「PVC」という）の製造方法に関し、更に詳しくは、高能率で製造するための、PVCの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、塩化ビニル系単量体（以下「VC」という）の重合は、通常、加熱・冷却の為のジャケット、攪拌装置を備えた重合器中でバッチ式の水懸濁重合方法で行われている。即ち、重合器中に水性媒体及び分散剤を仕込み、次いで重合開始剤を仕込み、続いて重合器内を真空脱気した後VCを仕込み、昇温して重合反応を行う方法である。

【0003】ところで、近年、PVCの製造では、生産性の向上を図るために重合器の大型化と重合速度を大きくすることによって重合時間の短縮が行われている。その為には重合器の重合反応熱の除去能力を高めることが重要である。

【0004】重合時間を短縮する高速重合法に関しては、例えば、重合開始剤に高活性の重合開始剤を使用する方法（特開昭 53-73280 号公報）、あるいは、活性の異なる重合開始剤の組み合わせにより重合速度の均一化を図る方法（特開平 1-31810 号公報）など、種々の重合方法が提案されている。しかし、これらの何れの方法も得られる樹脂の熱安定性や色相を低下させるばかりでなく、重合中の粒子形成が不安定となるため、結果として粒子の粗大化或いはフィッシュアイの増加をもたらす、良質な製品が得られないという問題があった。

【0005】重合器の大型化により、重合器の単位容積当たりのジャケット面積が相対的に小さくなり、除熱能力を減少させる為、重合器の材質を熱伝導性の良い材質にする方法（特公昭 58-8405 号公報）が開示されているが、除熱能力の向上は認められるものの、その効果は僅かであり不十分である。

【0006】その為、40 m<sup>3</sup> 以上の大型重合器に反応熱の除去を効率よく行うためリフラックスコンデンサー（以下「RC」という）を付設し、重合時間が 6 時間以内の高速重合を実施する方法（特公平 1-18082 号公報）が開示されているが、この方法によれば RC の除熱負荷を大きくする必要がある。

【0007】しかし、RC による反応熱の除熱負荷を大きくすると、特に重合の初期において発泡が著しくなり、このため重合開始剤を含む重合懸濁液の泡沫が重合槽の気相部の壁面や RC の内壁等に付着し、これがスケールとなって除熱の効率を著しく阻害したり、重合初期の粒子形成に悪影響を与えるため、ガラス玉と呼ばれる内部空隙のない粒子が生成したり、泡状で重合が進行し粗大な重合体粒子が生成したりする等の問題点があった。

【0008】また、予め冷却した低温の冷却水をジャケットに通水することによって、重合器の除熱能力を向上させることも可能であるが、冷却設備のランニングコストがかかり経済的ではない。

20 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、特定の活性を有する重合開始剤を用い、且つ重合抑制剤を用いて重合反応を制御することにより、得られる PVC 粒子が粗大化せず、高能率な PVC の製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の VC の重合方法は、RC を備えた内容積 40 m<sup>3</sup> 以上の重合器で VC を水性媒体中で重合して 6 時間以内に重合を完了させるに際し、10 時間半減期温度が 30～55℃である重合開始剤を使用し、重合反応の途中で重合抑制剤を添加する事を特徴とする。

【0011】本発明では、RC 及びジャケットを備えた反応器が用いられる。RC は液層から気化したガスを冷却して凝縮させ液体状態に戻して重合熱を除去する為のものである。従って、RC は重合器内の気相部分に連通するように設けることが必要とされる。RC は冷却器として公知の構造のものが用いられ、RC 内でガスを冷却するために RC には冷媒が通される。

40 【0012】本発明における重合開始剤は、10 時間半減期温度が 30～55℃に制限され、好ましくは 30～50℃の範囲にあるものである。ここで、10 時間半減期温度とは、ベンゼン溶媒中で重合開始剤が分解し、その濃度が初期濃度の半分に減るのに 10 時間を要する時の温度であり、重合開始剤の分解速度の大きさ、即ち活性を表す指標である。

【0013】10 時間半減期温度が 30℃未満の重合開始剤を使用すると重合開始剤の分解速度が早過ぎるため重合反応の制御が十分にできず重合安定性が損なわれ

50 て、得られる PVC 粒子が粗大化し、10 時間半減期温

度が55℃以上の重合開始剤を使用すると重合抑制剤の効果が増大して重合が遅延し生産性の低下を招く。

【0014】上記重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、( $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビスネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、イソブチルパーオキサイド、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート等が挙げられ、これらは単独で用いられても良く、2種以上が併用されてもよい。特に上記重合開始剤の内、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカノエートは分解速度が比較的大きく、RCを付設した重合器で重合抑制剤を用いて重合反応を制御する上で好適である。

【0015】上記重合開始剤の添加量は使用する種類及び重合温度等の条件によって異なるが、VC100重量部に対して0.02~5重量部が好ましい。この際高速重合になりRCの除熱適正能力以上に単位時間当たりの重合の発熱量が大きくなるので、重合途中に重合抑制剤を適宜添加することにより、6時間以内に重合を完結させることが必要となる。

【0016】上記重合抑制剤の添加時期はVCの重合反応において単位時間当たりの発熱量が大きくなる重合転化率が30~80重量%の段階が好ましい。この時期に重合抑制剤を添加することにより、反応を制御することができるため粒子が粗大化せず、良好なPVCを高効率で製造できる。重合抑制剤をVCの重合転化率が30重量%未満で添加すると重合反応が遅くなり、重合転化率が80重量%を超えてからの添加では重合反応を制御できず、得られるPVCが粗粒化する。

【0017】上記重合抑制剤(重合禁止剤とも称される)としては、従来知られているフェノール化合物、イオウ化合物、N-オキシド化合物等が用いられ、例えば、2,2-ジ-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ヒドロキノン、*p*-メトキシフェノール、*t*-ブチルヒドロキシアニソール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール、ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*t*-ブチルカテコール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、トコフェロールなどが挙げられる。これらは単独で用いられても良く、2種以上が併用されても良い。

【0018】上記重合抑制剤の添加量は重合開始剤の種類や使用量及びRCの除熱能力によって決定されるので特に限定されない。又、添加方法としては分割添加又は連続添加いずれでも良いが、好ましくは連続して添加されるのが良い。添加手段としては種々の方法が採用され、例えば適当な溶剤に溶解したり、水に懸濁させたりして調製した溶液あるいは分散液が添加されても良い。

【0019】本発明において重合時間とは、VC等原材料の仕込み終了後加熱昇温により、重合器の内温が所定の重合反応温度に達した時点から重合器内の圧力がその反応温度における圧力でしばらく推移した後、未反応VCの減少に伴って圧力降下を始め、その圧力降下幅が2kg/cm<sup>2</sup>になるまでの時間と定義する。

【0020】本発明の製造方法は、除熱能力の大きいRCを付設した内容積40m<sup>3</sup>以上の重合器を用いて、重合時間が6時間以内の高速重合しても粒度の安定したPVCを製造する事ができる。内容積40m<sup>3</sup>未満の小型重合器では1バッチ当たりの生産量が少ない為、多数の重合器を必要とし経済的でない。

【0021】本発明で使用されるPVCはVC単独あるいは上記製造方法が効果を発揮する範囲で、VCと共重合可能な他のビニル単量体を含んでも良い。VCと共重合可能な他のビニル単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等のオレフィンの他、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】本発明の重合方法では分散剤、界面活性剤などの懸濁剤が使用される。懸濁剤としては、通常塩化ビニルの懸濁重合に用いられるものが挙げられ、例えば、部分ケン化ポリ酢酸ビニル；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロース；ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ゼラチン等の水溶性高分子、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロックコポリマー等の油溶性乳化剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウム等の水溶性乳化剤などが挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記懸濁剤は、全量が重合の最初から用いられてもよく、その一部を重合の途中で追加されてもよい。

【0023】本発明における水、VC、懸濁剤、重合開始剤、その他の助剤の仕込み方法として、通常の懸濁重合において用いられる方法が好適に採用され、例えば、水、懸濁剤、重合開始剤、VCを順次重合器に添加する

方法、あるいはこれらを同時に連続的に仕込む方法、懸濁剤水溶液と重合開始剤を溶解したVCを順次あるいは同時に仕込む方法などが挙げられる。水とVCの仕込み重量比率は、1/1～1.7/1の範囲で行われることが好ましい。

【0024】本発明においては、必要に応じてメルカプトアルカノール、チオグリコール酸アルキルエステル等の連鎖移動剤、ポリリン酸ソーダ等のPH調整剤が添加されても良い。本発明の重合温度としては40～65℃が好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】（実施例1）内容積50m<sup>3</sup> ジャケット及びRCを備えたステンレス製重合器を脱気した後、脱イオン水23,800kg、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度72モル%平均重合度800）10.5kg、ヒドロキシプロピルメチルセルロース2.3kg、VC18,000kg、重合開始剤としてα-クミルパーオキシネオデカノエート5.0kg及びジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート2.7kgを仕込んだ。重合器内温度を56℃に昇温し、56℃に到達後、RCの運転を徐々に開始した。56℃に到達してから2.3時間目に重合抑制剤ハイドロキノン0.5kg添加し重合反応を制御した。その後重合器の圧力が2.＊

\*0kg/cm<sup>2</sup> 低下した時点で未反応VCを回収し、得られたPVCを脱水し乾燥した。重合時間は5.1時間であった。

【0027】（実施例2～6、比較例1、2）重合開始剤及び重合抑制剤を表に記載した種類、添加量とし、重合温度及び重合抑制剤の添加時期を表1に記した条件としたこと以外は実施例1と同様に実施した。

【0028】上記実施例及び比較例で得られたPVCにつき下記の評価を行い、その結果を表1に示した。

#### 10 (1) 粗粒化度

JIS Z 8801に準拠し、4.2メッシュの標準篩を使用して篩い、篩上に残った粒子の重量%で示した。

#### (2) 高比重

JIS K 6721に準拠して測定した。

#### (3) フィッシュアイ

得られたPVC100重量部に、ジオクチルフタレート（可塑剤）50重量部、ステアリン酸バリウム（安定剤）0.5重量部、ステアリン酸亜鉛（安定剤）0.5重量部、二酸化チタン（充填剤）0.5重量部、カーボンブラック（充填剤）0.1重量部を混合し、この混合物を6インチロールで140℃×5分間混練した後、厚さ0.3mmのシートとし、このシート100cm<sup>2</sup> 中にある透明粒子の数を計数して、フィッシュアイの個数とした。

【0029】

【表1】

		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
V C 重 合 条 件	重合開始剤1 種類	クミルND	ブチルND	クミルND	クミルND	IB	クミルND	クミルND	クミルND
	添加量 (kg)	5.0	9.5	3.5	5.6	3.5	5.6	5.0	5.0
	重合開始剤2 種類	EEP	—	EHP	ヘキシルP	ブチルND	ブチルND	EEP	LP②
	添加量 (kg)	2.7	—	5.1	V 4.8	8.3	5.4	2.7	5.1
	重合抑制剤 種類	HQ	HQ	HPP	HPP	HQ	HQ	—	HPP
	添加量 (kg)	0.5	0.2	0.6	0.4	0.4	0.3	—	0.5
P V C 物 性	添加時期 (Hr) ①	2.8	3.2	3.5	2.8	4.0	3.0	—	3.0
	添加時の重合率 (wt%)	52	55	67	45	65	60	—	41
	重合温度 (℃)	58.0	55.0	56.0	57.0	55.0	57.0	56.0	57.0
	重合時間 (Hr)	5.1	5.7	4.8	5.5	5.7	4.5	4.6	7.3
	粗粒化度 (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.0	0.0
	高比重	0.52	0.53	0.53	0.54	0.52	0.53	0.48	0.52
P V C 物 性	フィッシュアイ (個)	2	2	2	3	3	5	68	4

(注) ① 重合器内温が重合温度に到達してからの時間 ② 本発明の範囲外の重合開始剤  
クミルND (クミルパーオキシネオデカノエート36.5) EHP (ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート43.5)  
EEP (ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート43.1) ブチルND (t-ブチルパーオキシネオデカノエート46.4)  
IB (イソブチルパーオキサイド32.7) ヘキシルPV (t-ヘキシルパーオキシビレート53.2)  
LP (ラウロイルパーオキサイド61.6) ( ) 内の数値は10時間半減期温度 ℃  
HQ (ハイドロキノン) HPP (2,2-ジ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン

【0030】

【発明の効果】本発明のPVC製造方法は、上述の通りであり、RCを付設した40m<sup>3</sup> 以上の大型重合器を用

いて高速重合するに際し、特定の活性を有する重合開始剤及び重合抑制剤を用いることにより、粒子が粗大化せず、フィッシュアイの少ないPVCを高効率で製造でき

(5)

特開平11-35607

8

7

る。

/